

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTSCHRIFT

(11) DD 294 468 A5

5(51) C 01 B 33/26
B 01 J 29:06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 B / 337 754 6 (22) 12.02.90 (44) 02.10.91

- (71) Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE
(72) Schwieger, Wilhelm, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bergk, Karl-Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
(73) Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, O - 6504 Bad Köstritz; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, O - 4020 Halle, DE
(74) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung eines eisenhaltigen Alumosilikates mit Pentasilstruktur

- (55) eisenhaltige Aluminosilikate; Pentasilstruktur; Katalysator; Katalysatorträger; Kohlenwasserstoffumwandlungen; Synthese, hydrothermal; frei von organischen Substanzen
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen eisenhaltigen Alumosilikaten mit Pentasilstruktur, die sich vorteilhaft in katalytischen Prozessen als Katalysatoren oder Katalysatorträger einsetzen lassen. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Alumosilikates mit Pentasilstruktur, das über verbesserte adsorptive und katalytische Eigenschaften verfügt. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Alumosilikates mit Zeolithgefüge und Pentasilstruktur und veränderten stofflichen Eigenschaften durch isomorphe Substitution von Aluminiumatomen zu finden. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß ein kristallines Metallsilikat mit Pentasilstruktur, das Eisen und Aluminium als Gitterbausteine besitzt, aus einem von organischen, als Template wirkenden Substanzen freien und SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , F_2O_3 und Wasser enthaltenen Reaktionsgemisch in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unter hydrothermalen Bedingungen bei 423 bis 473 K und Zusatz von Nitrat- und/oder Sulfationen erhalten wird.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen eisenhaltigen Alumosilikates mit Pentasilstruktur, das als Gitterbausteine Eisen und Aluminium besitzt, gekennzeichnet dadurch, daß das eisenhaltige Alumosilikat aus einem von organischen, als Template wirkenden Substanzen freien und Verbindungen von Silizium, Aluminium, Natrium und Eisen neben Hydroxidionen und Wasser enthaltenden Reaktionsgemisch in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unter hydrothermalen Bedingungen bei 423 bis 473 K und Zusatz von Nitrat- und/oder Sulfationen enthaltenen Verbindungen erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzung der Reaktionspartner, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide,

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	20 bis 80
$\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,05 bis 0,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	5 bis 150 und
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,05 bis 0,7

beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Eisen in Form von Eisennitrat zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Eisen in Form von Eisensulfat zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Gemisch aus Eisensulfat und Eisennitrat verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Vermischen diskontinuierlich in den für die Reaktionen vorgesehenen Gefäßen oder aber kontinuierlich in einer der Kristallisation vorgelagerten Stufe erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionsmischung nach dem Vermischen bei Raumtemperatur für 1 bis 24 Stunden belassen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen eisenhaltigen Alumosilikaten mit Pentasilstruktur, die sich vorteilhaft in katalytischen Prozessen als Katalysatoren oder Katalysatorkomponenten einsetzen lassen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Kristalline Alumosilikate sind infolge ihrer spezifischen Struktureigenschaften für Adsorption und Katalyse außerordentlich geeignete Materialien. Insbesondere in den letzten Jahren wurden Strukturtypen entwickelt, die eine große Variationsbreite hinsichtlich Porenstruktur und Acidität gestatten. Reaktionsabläufe wurden möglich, z. T. mit hoher Molekülformselektivität, die mit konventionellen Katalysatoren nicht zu realisieren sind. Durch isomorphe Substitution von Al und/oder Si im Zeolithgitter durch ausgewählte Elemente wurde eine weitere Generation von Zeolithen entwickelt, deren Eigenschaften den zu katalysierenden Reaktionen noch besser angepaßt werden kann. Sowohl die Acidität als auch die Porenabmessungen können verändert werden und durch den Einbau von Schwermetallen ist z. B. eine Wasserstoffaktivierung im Gitter möglich. Die zur Zeit technisch gebräuchlichen Zeolithe weisen einige Nachteile infolge ihrer Eigenacidität auf. Diese hohe Eigenacidität führt zu einem Absinken der Selektivität mit der Einsatzdauer in Reaktionen, die keine sehr starken sauren Zentren erfordern, wie das bei der Umwandlung von Methanol zu Olefinen bzw. Aromaten zum Beispiel der Fall ist. Für derartige Reaktionen erweisen sich Zeolithe vom Pentasiltyp als einsatzfähig. Sie verfügen im Vergleich zu den herkömmlichen Zeolithtypen A, X und Y über eine zwar geringe Zahl – dafür aber stärkerer – saurer Zentren.

Die Bemühungen gehen daher dahin, ein zeolithartiges Material herzustellen, das über kein Aluminium bzw. nur wenig Aluminium und andere Kationen auf Gitterpositionen verfügt, die den assoziierten Zentren nur eine geringe Eigenacidität verleihen. Ein derartiges Material sollte als Katalysator bzw. Katalysatorträger eine höhere Selektivität und längere Nutzungsdauer aufweisen.

Ein derartiges Material ist der Encilit (WHU, CHINA, LING: Shiyu Huagong 15 [4] [1986] 215–24, zitiert nach C.A. 105, 10 115w) mit der Zusammensetzung $1,0 \pm 0,2 \text{ M}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3:30 \text{ bis } 200 \text{ SiO}_2:z \text{ H}_2\text{O}$ mit M für Alkali, Ammonium oder Wasserstoff und z für 0 bis 20. Dieses Material wird unter Verwendung von organischen Verbindungen im Reaktionsgemisch – den sogenannten Template-Verbindungen – hergestellt. Als Template können Verbindungen des Typs $\text{yR}^1\text{xR}^2\text{NBr}$, $\text{yR}^1\text{xR}^2\text{NOH}$ eingesetzt werden, wobei R^1 und R^2 Alkylgruppen mit $\text{C}_1\text{--C}_4$ sind. R^1 und R^2 können gleich oder verschieden sein, x und y sind Zahlen zwischen 1 und 3, wobei die Summe aus x und y gleich 4 ist.

Als Beispiele werden z. B. genannt: Triethyl-n-propyl-ammoniumbromid, Tetrapropylammoniumbromid und Triethyl-n-butyl-ammoniumbromid. Als Synthesetemperatur wird ein Bereich von 100 bis 200°C und als Synthesezeit 1 bis 15 Tage angegeben.

In einer weiteren Schrift (DD 0232063) wird ein eisensubstituiertes Zeolithmaterial, dessen Herstellung und Anwendung beansprucht. Es trägt die Bezeichnung FeSO-38. Die Zusammensetzung wird mit $aM_{2/n}O (Al_xFe_{1-x})_2O_3 \cdot bSiO_2$, wobei M ein Kation der Valenz n, $a = 0$ bis 3,5, $b = 3$ bis 100 und $x = 0$ bis 0,98 bedeuten. Dessen Herstellung ist ebenfalls nur aus Reaktionsmischungen möglich, die organisches Template-Material enthalten. Als Template-Material werden verwendet: Tetraethylammoniumverbindungen wie das Bromid oder das Hydroxid bzw. Triethylamin. Darüber hinaus können auch alle metallorganischen Verbindungen aus der Gruppe N, P, As, Sb, Bi mit einem Alkyl- bzw. Arylrest (1 bis 7 C-Atome), vorzugsweise mit mindestens einer Ethylgruppe, eingesetzt werden. Diese bekannten Herstellungsverfahren für eisenhaltige Alumosilikate mit Zeolithgefüge haben den entscheidenden Nachteil, daß große Mengen an kostenaufwendigen organischen Kationen, deren Vorprodukten oder anderen als Templateverbindungen geeignete organische Substanzen für die Synthese der eisenhaltigen Alumosilikate erforderlich sind. Von entscheidendem Nachteil ist, daß diese organischen Substanzen, die sich nach der Kristallbildung im Hohlraum befinden, wieder entfernt werden müssen, um die Hohlraumstruktur und die aktiven Zentren für die Reaktanden des fraglichen Prozesses wieder zugänglich zu machen. Das kann üblicherweise durch Kalzination erfolgen und erfordert neben einem hohen Energieaufwand zusätzlich eine Abgasentsorgung. Ein weiterer Nachteil entsteht bei der Verwendung von Template-Verbindungen durch die notwendigen und kostenaufwendigen Sicherheitstechniken und durch die Entsorgung der bei der Aufarbeitung der Synthesemischung entstehenden Abprodukte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Alumosilikates mit Pentasilstruktur, das über verbesserte adsorptive und katalytische Eigenschaften verfügt und frei von den obengenannten Nachteilen der Herstellung ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Alumosilikates mit Zeolithgefüge und Pentasilstruktur und veränderten stofflichen Eigenschaften durch isomorphe Substitution von Aluminiumatomen zu finden. Erfindungsgemäß wird ein kristallines Alumosilikat mit Pentasilstruktur, das Eisen und Aluminium als Gitterbausteine besitzt, aus einem von organischen, als Template wirkenden Substanzen freien und Verbindungen von Silizium, Aluminium, Natrium und Eisen neben Hydroxidionen und Wasser enthaltenen Reaktionsgemisch in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unter hydrothermalen Bedingungen bei 423 bis 473 K und Zusatz von Nitrat- und/oder Sulfationen enthaltenen Verbindungen erhalten.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Nitrat- und/oder Sulfationen durch einen der Reaktionspartner in die Synthesemischung gelangen. Vorteilhafterweise kann das durch Fe-, Al- oder Na-Nitrat bzw. -sulfat erfolgen.

Es war überraschend, daß bei Anwesenheit von nitrat- bzw. sulfathaltigen Verbindungen im Reaktionsgemisch auf den Zusatz von organischen Substanzen als Template-Verbindungen verzichtet werden kann, um die gewünschte Struktur mit Eisenatomen im Gitter unter hydrothermalen Bedingungen herzustellen.

Als Quellen für die Oxide können z. B. dienen:

- für die Alkalimetalloxide: Alkalimethalloxide und/oder Alkalimetallnitrate
- für Aluminiumoxid: hydratisiertes oder hydratisierbares Aluminiumoxid, Aluminiumsalze insbesondere Aluminiumnitrat und/oder Natriumaluminatlösungen
- für SiO_2 : pyrogene oder Fällungskieselsäuren, Kieselsäuresole, Sillkagele, Alkalimetallsilikate, Natriumwasserglaslösungen
- für Fe_2O_3 : Eisensalze, insbesondere die Eisennitrate und/oder -sulfate.

Die Vermischung kann diskontinuierlich in den für die Reaktion vorgesehenen Gefäßen oder aber auch kontinuierlich in einer der Kristallisation vorgelagerten Stufe erfolgen.

Typische Zusammensetzungen der Reaktionspartner, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, sind:

$SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$	20 bis 60
M_2O/SiO_2	0,05 bis 0,5
H_2O/SiO_2	5 bis 150 und
$Fe_2O_3/Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,05 bis 0,7

Bei einer Reaktionstemperatur von 353 bis 493 K wird diese Mischung unter hydrothermalen Bedingungen bis zur Kristallbildung gehalten, anschließend die Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und bei 383 K getrocknet.

Durch 1- bis 24stündiges Altern der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur kann die Kristallisation beschleunigt und die Einheitlichkeit des Produktes verbessert werden. Eine Beschleunigung der Kristallisation ist darüber hinaus auch durch die dem Fachmann bekannten Techniken des Animpfens möglich.

Die so erhaltenen eisenhaltigen Alumosilikate mit Pentasilgefüge besitzen charakteristische Röntgendiffraktionslinien, sind frei von organischen Bestandteilen und besitzen im dehydratisierten Zustand eine Zusammensetzung von 0,8 bis 1,5 M_2O : $(x Al_2O_3 + 1 - x Fe_2O_3)$: $(20 \text{ bis } 60) SiO_2$ mit $x = 0,4$ bis 0,9.

Die erfindungsgemäßen Silikate können für den Einsatz z. B. in Katalysatoren oder Adsorptionsmitteln, auch auf dem Fachgebiet, bekannte Techniken des Ionenaustausches, der Imprägnierung und/oder Formgebung modifiziert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es wird eine Lösung hergestellt aus 4,6g Na-aluminat (ca. 20 Ma.-% Al_2O_3), 2,13g NaOH (mind. 99%), 179,5g Wasser und 1,44g $Fe(NO_3)_3$. Zu dieser alkalischen Lösung werden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren 88,03g Na-stabilisiertes Kieselöl zugegeben und intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionskomponenten beträgt:

$SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$	40
Na_2O/SiO_2	0,1
H_2O/Na_2O	300
Fe/Al	0,4.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 473K kristallisiert. Nach einer Kristallisationszeit von 9 Stunden wird ein Produkt erhalten, das Pentasilstruktur aufweist und die in Tabelle 1 angeführten typischen Röntgendiffraktionslinien besitzt. Die Wasserdampf-Adsorptionskapazität des Produktes bei $p/p_s = 0,04$ und Raumtemperatur beträgt 5,23 Ma.-%.

Tabelle 1

Werte der charakteristischen Röntgenbeugungslinien der erfindungsgemäßen eisenhaltigen Aluminosilikate

Netzebenenabstand (nm)	relative Intensität
$1,11 \pm 0,02$	st
$0,980 \pm 0,02$	st
$0,587 \pm 0,01$	s
0,557	s
0,548	ss
$0,421 \pm 0,01$	s
$0,388 \pm 0,007$	sst
$0,381 \pm 0,007$	st
$0,372 \pm 0,005$	m
$0,369 \pm 0,005$	m
0,362	m
0,340	s
$0,329 \pm 0,003$	ss
0,302	s
0,297	s
0,294	s

Beispiel 2

Es wird eine Lösung entsprechend Beispiel 1 aus 3,06g Na-aluminat, 2,5g NaOH, 179,6ml Wasser, 2,89g $Fe(NO_3)_3$ bereitet und 86,03g Na-stabilisiertes Kieselöl (30 Ma.-% SiO_2) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionspartner beträgt:

$SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$	40
Na_2O/SiO_2	0,1
H_2O/Na_2O	300
Fe/Al	0,66.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 473K zur Kristallisation gebracht. Nach 14 h wurde ein Aluminosilikat mit Pentasilstruktur und den typischen Röntgendiffraktionslinien entsprechend Tabelle 1 erhalten. Die Wasserdampf-Adsorptionskapazität bei $p/p_s = 0,04$ und Raumtemperatur beträgt 4,9 Ma.-%.

Beispiel 3

Es wird eine Reaktionsmischung entsprechend Beispiel 2 bereitet. Dem Reaktionsgemisch werden 1,5g templatfreies Aluminosilikat mit Pentasilstruktur, einem Si/Al 1-Molverhältnis von 15 und den typischen Röntgendiffraktionslinien (Tabelle 1) zugesetzt. Die Mischung wird nochmals homogenisiert und unter Eigendruck bei 448K kristallisiert. Nach einer Kristallisationszeit von 10 Stunden wird ein Produkt erhalten, das Pentasilstruktur aufweist und die in Tabelle 1 aufgeführten typischen Röntgendiffraktionslinien besitzt. Die Wasserdampfadsorptionskapazität des Produktes bei $p/p_s = 0,04$ und Raumtemperatur beträgt 5,14 Ma.-%.

Beispiel 4

Es wird eine Lösung hergestellt aus 4,6g Na-aluminat (ca. 20 Ma.-% Al_2O_3), 2,13g NaOH (mind. 99%), 179,5g Wasser und 0,74g $FeSO_4$. Zu dieser alkalischen Lösung werden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren 88,03g Na-stabilisiertes Kieselöl zugegeben und intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionskomponenten beträgt:

$SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$	40
Na_2O/SiO_2	0,1
H_2O/Na_2O	300
Fe/Al	0,4.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 493K kristallisiert. Nach einer Kristallisationszeit von 11 Stunden wird ein Produkt erhalten, das Pentasilstruktur aufweist und die in Tabelle 1 angeführten typischen Röntgendiffraktionslinien besitzt. Die Wasserdampf-Adsorptionskapazität des Produktes bei $p/p_s = 0,04$ und Raumtemperatur beträgt 4,87 Ma.-%.

Beispiel 5

Es wird eine Lösung entsprechend Beispiel 1 aus 3,06 g Na-aluminat, 2,5 g NaOH, 179,6 ml Wasser, 0,78 g FeSO_4 und 1,45 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bereitet und 86,03 g Na-stabilisiertes Kieselöl (30 Ma.-% SiO_2) unter starkem Rühren bei Raumtemperatur zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionspartner beträgt:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	40
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,1
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	300
Fe/Al	0,68.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 463K zur Kristallisation gebracht. Nach 16h wurde ein Alumosilikat mit Pentasilstruktur und den typischen Röntgendiffraktionslinien entsprechend Tabelle 1 erhalten. Die Wasserdampf-Adsorptionskapazität bei $p/p_s = 0,04$ und Raumtemperatur beträgt 4,75 Ma.-%.